

535 577
Rec'd PCT/PTO 19 MAY 2005

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



10/535577



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
10. Juni 2004 (10.06.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/048088 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: B32B 27/32, 27/08

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/012974

(22) Internationales Anmeldedatum:
20. November 2003 (20.11.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 54 731.9 23. November 2002 (23.11.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): TRESPAPHAN GMBH & CO. KG. [DE/DE];
Bergstrasse, 66539 Neunkirchen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BUSCH, Detlef [DE/DE]; 1. Gartenreihe 16, 66740 Saarlouis (DE).
JUNG, Joachim [DE/DE]; Wilhelm-Heinrich-Strasse 36, 66540 Neunkirchen (DE).

(74) Anwalt: LUDERSCHMIDT, SCHÜLER & PARTNER;
John-F.-Kennedy-Str. 4, 65189 Wiesbaden (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: TRANSPARENT BIAXIALLY ORIENTED POLYOLEFIN FILM HAVING AN IMPROVED OXYGEN BARRIER

(54) Bezeichnung: TRANSPARENTE BIAXIAL ORIENTIERTE POLYOLEFINFOLIE MIT VERBESSERTER SAUERSTOFF-BARRIERE

(57) Abstract: The invention relates to a coated, coextruded, biaxially oriented polyolefin film comprising at least one base layer B consisting of polyolefins and comprising a top layer Z consisting of maleic anhydride-modified polyolefins. A coating consisting of a primer is applied to the surface of the top layer Z whereby forming the primer layer P. An inorganic coating consisting of lithium-potassium-polysilicates is applied to the surface of said primer layer P whereby forming a polysilicate layer. The film has a very good oxygen barrier.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine beschichtete, coextrudierte, biaxial verstreckte Polyolefinfolie, welche mindestens eine Basisschicht B aus Polyolefinen und eine Deckschicht Z aus Maleinsäureanhydrid modifizierten Polyolefinen umfasst. Auf der Oberfläche der Deckschicht Z ist eine Beschichtung aus einem Primer aufgebracht, welche die Primerschicht P bildet und auf der Oberfläche der Primerschicht P eine anorganische Beschichtung aus Lithium-Kalium-Polysilikaten aufgebracht ist, welche eine Polysilikatschicht bildet. Die Folie weist eine sehr gute Sauerstoffbarriere auf.

WO 2004/048088 A1

Transparente biaxial orientierte Polyolefinfolie mit verbesserter Sauerstoffbarriere

Die Erfindung betrifft eine transparente Polyolefinfolie mit verbesserter Sauerstoffbarriere, sowie deren Verwendung, insbesondere zur Herstellung von Laminaten.

Im Stand der Technik sind Verfahren zur Verbesserung von Barriereigenschaften von Polyolefinfolien, insbesondere Polypropylenfolien bekannt. Polypropylenfolien weisen an sich bereits eine gute Wasserdampfbarriere auf. Die Sauerstoffbarriere ist verbesserungsbedürftig. Zur Verbesserung der Sauerstoffbarriere wurden in der Vergangenheit verschiedene Beschichtungssysteme entwickelt. Es ist beispielsweise bekannt Polypropylenfolien mit Beschichtungen aus PVDC oder PVOH zu versehen. Durch diese Maßnahme kann die Sauerstoffbarriere von ca. 2000 cm³/m²*Tag*bar mittels PVDC-Beschichtung auf ca. 20 cm³/m²*Tag*bar und mittels PVOH-Beschichtungen auf ca. 3 cm³/m²*Tag*bar gesenkt werden. Es hat sich jedoch erwiesen, daß diese Barrierewerte von PVOH beschichteten Folien empfindlich gegenüber Luftfeuchte sind.

Neben diesen Beschichtungen wurden in jüngster Zeit Beschichtungssysteme entwickelt, die aus wässrigen Lösungen aufgebracht werden können und die auf Polysilikaten beruhen. Diese Technologie ist beispielsweise in der PCT Anmeldung 97/47678 beschrieben. Diesen Systemen haftet der Nachteil an, daß die Barrierewerte starken Schwankungen unterliegen. Auch hier hat die Luftfeuchtigkeit einen –manchmal unerwünschten negativen- Einfluß auf die Sauerstoffbarriere. Diese Nachteile können teilweise durch eine zusätzliche Primerschicht behoben werden. Die Primerschicht wird auf die vorbehandelte Polypropylenfolie aufgebracht. Anschließend erfolgt die Beschichtungen mit der wässrigen Polysilikatlösung auf die geprimert Folie. Diese Weiterentwicklung ist in US 6,368,677 beschrieben. Es wurde gefunden, daß diese Folienstrukturen eine

weiter verbesserte Sauerstoffbarriere aufweisen, welche aber noch immer nicht für alle Anwendungen ausreicht. Des weiteren ist die Verbundhaftung bei der Weiterverarbeitung der silikatbeschichteten Folien zu Laminaten und Verbunden mangelhaft.

5

In der PCT Anmeldung mit der Veröffentlichungsnummer WO 00/09596 ist eine weitere Ausführungsform von polysilikatbeschichteten Folien beschrieben, bei denen die Polysilikatschicht auf eine mit Maleinsäureanhydrid modifizierte Deckschicht aufgebracht wird. Nach dieser Lehre weißt die Polysilikatschicht nicht nur eine gute Haftung auf der modifizierten Oberfläche auf, es zeigt sich weiterhin, daß auch die Barrierewerte durch diese Maßnahme verbessert werden.

10

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand daher darin, eine Polyolefinfolie zur Verfügung zu stellen, welche sich durch eine besonders gute Sauerstoffbarriere auszeichnet, wobei diese Sauerstoffbarriere sowohl bei niedriger als auch bei hoher Luftfeuchtigkeit erhalten bleiben muß. Des weiteren ist es wichtig, daß sich die Folie zur Herstellung von Laminaten eignet, d.h. daß diese Laminat eine gute Verbundhaftung, insbesondere auch nach Siegelung aufweisen müssen. Die übrigen geforderten Gebrauchseigenschaften der Folie dürfen dabei nicht beeinträchtigt werden.

15

20

Diese Aufgabe wird gelöst durch eine transparente Polyolefinfolie, welche mindestens vier Schichten BZPS umfaßt, wobei die Schicht B eine Basisschicht aus Polyolefinen ist und die Schicht Z eine Schicht aus Maleinsäureanhydrid modifizierten Polyolefinen ist und die Schicht P eine Primerschicht ist, welche auf einer Oberfläche der Schicht Z aufgebracht ist und die Schicht S eine anorganische Beschichtung aus Lithium-Kalium-Polysilikaten ist, welche aus einer wässrigen Lösung von Lithium-Kalium-Polysilikaten aufgebracht ist.

25

Die Unteransprüche geben bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung an.

30

Es wurde gefunden, daß durch die Kombination der modifizierten Schicht Z mit einem Primer in dem Schichtaufbau der Folie die Barriereigenschaften der erfindungsgemäßen Folien wesentlich verbessert werden können.

5 Insbesondere wird die Sauerstoffbarriere gegenüber analogen Schichtaufbauten ohne Primer weiter erhöht. Und die Sauerstoffbarriere der erfindungsgemäße Folie zeigt wesentlich weniger Schwankungen, insbesondere bei der Verarbeitung der Folie zum Verbund oder bei anderen mechanischen Beanspruchungen oder bei schwankender Luftfeuchtigkeit. Die
10 erfindungsgemäße Folie zeigt wesentlich bessere Barriereigenschaften im Vergleich zu Basisfolien, welche eine übliche –nicht modifizierte– polyolefinische Zwischenschicht und einen Primer aufweisen. Offensichtlich entsteht durch die Kombination aus Maleinsäureanhydrid modifizierter Schicht und Primerschicht ein synergistischer Effekt, der sich besonders vorteilhaft auf
15 die Sauerstoffbarriere der Polysilikatschicht und deren Beständigkeit bei verschiedenen Belastungen auswirkt.

Die Schicht Z des erfindungsgemäßen Folienaufbaus kann als eine Zwischenschicht des gesamten Folienaufbaus (Folie mit Silikatbeschichtung)
20 angesehen werden. Sie ist gleichzeitig Deckschicht der coextrudierten Grundfolie aus Basisschicht, Schicht Z und gegebenenfalls weiteren Schichten (Folie ohne Primer und Silikatbeschichtung). Im allgemeinen ist diese Zwischenschicht Z direkt auf der Basisschicht B der Folie aufgebracht. Es sind jedoch auch Ausführungsformen denkbar, welche zwischen der Basisschicht B und der Schicht
25 Z weitere Schichten aufweisen. Im allgemeinen werden die Basisschicht B und die Zwischenschicht Z, gegebenenfalls zusammen mit weiteren Schichten, coextrudiert. Die Zwischenschicht Z bildet somit eine äußere Deckschicht der coextrudierten Grundfolie, die anschließend mit Primer und Polysilikatbeschichtung beschichtet wird. Diese Grundfolie kann in einer
30 bevorzugten Ausführungsform eine zweite Deckschicht, vorzugsweise ein

siegelfähige zweite Deckschicht, auf der gegenüberliegenden Seite aufweisen.

Die Schicht Z enthält im allgemeinen mindestens 50 Gew.-%, vorzugsweise 70 bis 100 Gew.-%, insbesondere 80 bis <100 Gew.-%, jeweils bezogen auf die
5 Zwischenschicht, eines Maleinsäureanhydrid modifizierten Polyolefins. Neben diesem modifizierten Polyolefin können weitere Bestandteile der Zwischenschicht nicht modifizierte polyolefinische Polymere sein, welche nur aus Ethylen-, Propylen- oder Butyleneinheiten aufgebaut sind. Diese zusätzlichen Polyolefine sind in einer Menge von 0 bis 30 Gew.-%, insbesondere >0 bis 20 Gew.-%,
10 jeweils bezogen auf die Zwischenschicht enthalten. Gegebenenfalls enthält die Zwischenschicht zusätzlich übliche Additive in jeweils wirksamen Mengen.

Maleinsäureanhydrid modifizierte Polyolefine sind Polyolefine, die durch den Einbau von Maleinsäureeinheiten hydrophilisiert werden. Als Basispolyolefine
15 können verschiedenste Propylenpolymere oder Ethylenpolymere verwendet werden, wobei Polyethylene, Propylenhomopolymere, Propylencopolymere und Propylen-terpolymere als Basispolymer bevorzugt sind. Insbesondere sind Maleinsäureanhydrid modifizierte Polypropylene bevorzugt. Zur Herstellung der modifizierten Polypropylene werden die Basispolymeren mit Maleinsäureanhydrid
20 gepropft. Die entsprechenden Herstellverfahren sind beispielsweise im US Patent 3,433,777 und US Patent 4,198,327 beschrieben, auf welche hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird. Die Dichte nach ASTM D 1505 der modifizierten Polyolefine liegt vorzugsweise in einem Bereich von 0,89 bis 0,92 g/cm³, insbesondere 0,9 g/cm³, der Vicat-Erweichungspunkt nach ASTM 1525 liegt in
25 einem Bereich von 120 bis 150°C, insbesondere 140 bis 145°C, die Shore-Härte nach ASTM 2240 beträgt 55 bis 70, vorzugsweise 67°C und der Schmelzpunkt nach ASTM D 2117 liegt in einem Bereich von 150 bis 165°C, vorzugsweise 155 bis 160°C. Der Maleinsäureanteil im modifizierten Polyolefin liegt im allgemeinen unter 5 Gew.-% bezogen auf das modifizierte Polyolefin, vorzugsweise im Bereich
30 von 0,05 bis 3 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 1 Gew.-%. Der Schmelzflußindex

beträgt im allgemeinen 1 bis 30g/10min, vorzugsweise 3 bis 20g/10min. Derartige Maleinsäureanhydrid modifizierte Polypropylene sind im Stand der Technik bekannt und kommerziell erhältlich und werden beispielsweise unter den Handelsnamen Polybond und Priex verkauft.

5

Nachstehend werden die Polyolefine, die als Basispolymer für die Modifizierung mit Maleinsäureanhydrid verwendet werden, näher beschrieben. Diese Polymere sind ebenso als weiterer Bestandteil (als nicht modifizierte olefinische Polymere) in der Zwischenschicht Z zur Abmischung der modifizierten Polyolefine geeignet.

10

Polyolefine sind beispielsweise Polyethylene, Polypropylene, Polybutylene oder Mischpolymerisate aus Olefinen mit zwei bis acht C-Atomen, worunter Polyethylene und Polypropylene bevorzugt sind.

15

Im allgemeinen enthält das Propylenpolymer mindestens 90 Gew.-%, vorzugsweise 94 bis 100 Gew.-%, insbesondere 98 bis 100 Gew.-%, Propylen. Der entsprechende Comonomergehalt von höchstens 10 Gew.-% bzw. 0 bis 6 Gew.-% bzw. 0 bis 2 Gew.-% besteht, wenn vorhanden, im allgemeinen aus Ethylen und Butylen. Die Angaben in Gew.-% beziehen sich jeweils auf das

20

Propylenhomopolymere.

Gegebenenfalls können isotaktische Propylenhomopolymere mit einem Schmelzpunkt von 140 bis 170 °C, vorzugsweise von 155 bis 165 °C, und einen Schmelzflußindex (Messung DIN 53 735 bei 21,6 N Belastung und 230 °C) von

25

1,0 bis 10 g/10 min, vorzugsweise von 1,5 bis 6,5 g/10 min eingesetzt werden. Der n-heptanlösliche Anteil der isotaktischen Propylenhomopolymeren beträgt im allgemeinen 1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 2-5 Gew.-% bezogen auf das Ausgangspolymere.

30

Polyolefine können auch Co- oder Terpolymere, vorzugsweise Copolymere von Ethylen und Propylen oder Ethylen und Butylen oder Propylen und Butylen oder

Terpolymere von Ethylen und Propylen und Butylen oder Mischungen aus zwei oder mehreren der genannten Co- und Terpolymeren sein. Hierunter sind Mischpolymerisate bevorzugt, welche zum überwiegenden Teil, beispielsweise >70 Gew.-%, aus Propyleneinheiten aufgebaut sind.

5

Insbesondere sind statistische Ethylen-Propylen-Copolymere mit einem Ethylengehalt von 1 bis 10 Gew.-% oder statistische Propylen-Butylen-1-Copolymere mit einem Butylengehalt von 2 bis 25 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolymeren, oder statistische Ethylen-Propylen-Butylen-1-
10 Terpolymere mit einem Ethylengehalt von 1 bis 10 Gew.-%, und einem Butylen-1-Gehalt von 2 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Terpolymeren, oder ein Blend aus Ethylen-Propylen-Butylen-1-Terpolymeren und Propylen-Butylen-1-Copolymeren, wobei das Blend einen Ethylengehalt von 0,1 bis 7 Gew.-%, einen Propylengehalt von 50 bis 90 Gew.-% und einem Butylen-1-
15 Gehalt von 10 bis 40 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Polymerblends, aufweist.

20

Die vorstehend beschriebenen Co- und/oder Terpolymeren weisen im allgemeinen einen Schmelzflußindex von 1,5 bis 30 g/10 min, vorzugsweise von 3 bis 15 g/10 min, auf. Der Schmelzpunkt liegt im Bereich von 120 bis 140 °C. Das vorstehend beschriebene Blend aus Co- und Terpolymeren hat einen Schmelzflußindex von 5 bis 9 g/10 min und einen Schmelzpunkt von 120 bis 150 °C. Alle vorstehend angegebenen Schmelzflußindices werden bei 230 °C und einer Kraft von 21,6 N (DIN 53 735) gemessen.

25

30

Die Molekulargewichtsverteilung der vorstehend beschriebenen Polyolefine kann je nach Anwendungsgebiet in breiten Grenzen variieren. Das Verhältnis des Gewichtsmittels M_w zum Zahlenmittel M_n liegt im allgemeinen zwischen 1 und 15, vorzugsweise im Bereich von 2 bis 10. Eine derartig Molekulargewichtsverteilung - erreicht man beispielsweise durch peroxidischen Abbau oder durch Herstellung

des Polyolefins mittels geeigneter Metallocenkatalysatoren.

Die Zwischenschicht kann gegebenenfalls zusätzlich übliche Additive, vorzugsweise Antiblockmittel, Neutralisationsmittel und Stabilisatoren in jeweils
5 wirksamen Mengen enthalten.

Die Dicke der Zwischenschicht aus modifiziertem Polyolefin ist im allgemeinen größer als $0,1\text{ }\mu\text{m}$ und liegt vorzugsweise im Bereich von $0,3$ bis $3\text{ }\mu\text{m}$, insbesondere $0,4$ bis $1,5\text{ }\mu\text{m}$.

10

Die Basisschicht B der Polyolefinfolie ist grundsätzlich aus den vorstehend beschriebenen Polyolefinen aufgebaut, worunter die vorstehend beschriebenen Propylenhomopolymere bevorzugt sind, insbesondere isotaktische Propylenhomopolymere. Im allgemeinen enthält die Basisschicht mindestens 70
15 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 80 bis <100 Gew.-% Polyolefin bzw. Propylenpolymer. Des weiteren sind in der Basisschicht üblicherweise Neutralisationsmittel und Stabilisatoren, sowie gegebenenfalls weitere übliche Additive in jeweils wirksamen Mengen enthalten. Für opake oder weiß-opake Ausführungsformen der Folie enthält die Basisschicht zusätzlich
20 vakuoleninitiierende Füllstoffe und/oder Pigmente. Art und Menge der Füllstoffe sind im Stand der Technik bekannt.

Auf die vorstehend beschriebene Zwischenschicht wird nach der Herstellung der coextrudierten Grundfolie der Haftvermittler oder Primer aufgetragen. Geeignete
25 Primer basieren auf statistischen Vinyl-Polymeren, welche sich von "Vinyl" Monomeren wie z.B. Vinylalkohol, Vinylacetat, Vinyl-Phenol etc. ableiten. Geeignete Primer, sowie die Zusammensetzung der Primerlösungen als auch die Verfahren zur Auftragung des Primers sind im einzelnen in PCT/US97/10073 (Veröffentlichungsnummer WO 97/47678, Seite 3, Zeile 24 bis Seite 8 Zeile 16)
30 beschrieben. Auf diese Beschreibung wird hiermit ausdrücklich Bezug genommen.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind Polyvinylalkohole (PVOH) als Primer besonders bevorzugt. PVOH Primer sind an sich im Stand der Technik bekannt und kommerziell erhältlich. PVOH wird zur Verbesserung der Bedruckbarkeit von orientierten Polypropylenfolien seit langem eingesetzt. PVOH wird durch
5 Polymerisation von Vinylacetaten und anschließender Hydrolyse der Acetatfunktionen hergestellt, wobei je nach Hydrolysegrad noch gewisse Anteile an Acetatfunktionen erhalten bleiben. Der Hydrolysegrad beträgt im allgemeinen mindesten 80%, vorzugsweise 85 bis <100%.

10 Zur Auftragung des Primers wird PVOH in geeigneten Lösemitteln, wie z.B. Wasser oder Alkohole, wie z.B. Propanole, Ethanol, Methylalkohol oder Mischung daraus, gelöst, wobei der PVOH-Gehalt im allgemeinen zwischen 0,1 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Lösung liegt. Aus dieser Lösung wird der Primer mittels an sich bekannter
15 Beschichtungsverfahren auf die Oberfläche der modifizierten Zwischenschicht Z aufgetragen und anschließend getrocknet. Die PVOH-Schicht ist nicht vernetzt.

Im allgemeinen ist es vorteilhaft die Oberfläche der Zwischenschicht Z vor dem Auftrag des Primers zwecks Erhöhung der Oberflächenspannung mittels
20 geeigneter Methoden einer Oberflächenbehandlung zu unterwerfen. Geeignet ist beispielsweise eine Corona oder Flammbehandlung, gegebenenfalls können auch Plasmaverfahren zur Vorbehandlung eingesetzt werden.

Nach dem Aufbringen der Primerschicht wird die Folie in an sich bekannter Weise
25 mit einer Polysilikatbeschichtung versehen. Verfahren zur Aufbringung der Polysilikate aus wässriger Lösung, sowie die Zusammensetzung der Lösung und weitere Einzelheiten sind beispielsweise in PCT 97/44379, EP 0 900 250, EP 0 906 373, PCT 97/47694 beschrieben, auf welche hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird.

- Die Polysilikatbeschichtung wird auf die Folienseite mit der Primer Schicht aufgetragen (d.h. auf die Oberfläche der Primerschicht), wobei die Auftragung aus einer wässrigen Polysilikatlösung erfolgt. Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung sind Alkalimetall-Polysilicate, wie z.B. Lithium- und Kalium-
- 5 Copolysilicat enthaltende wässrige Lösungen besonders geeignet. Die Beschichtungslösung enthält vorzugsweise ein Copolysilicat, d.h. ein Gemisch aus zwei verschiedenen Alkalimetall-Polysilicaten, beispielsweise eine Mischung von Lithium- und Kalium-Copolysilicaten der allgemeinen Formel $(\text{Li}_2\text{O})_x(\text{K}_2\text{O})_{1-x}(\text{SiO}_2)_y$, in der x die Molfraktion von Li_2O und y das Molverhältnis $\text{SiO}_2:\text{M}_2\text{O}$ ist (M_2O steht für die Summe aus Li_2O und K_2O). In den
- 10 Copolysilikaten liegt der Wert für X zwischen 0 und 1 und kann innerhalb dieses Bereiches variieren. Besonders bevorzugt sind Copolysilikate, welche in etwa äquimolare Mengen von Li_2O und K_2O oder eine höhere Menge an Li_2O aufweisen, d.h. Copolysilikate mit einem X Wert von 0,4 bis <1, mit einem
- 15 bevorzugten X-Wert von etwa 0,5 bis 0,7. Der SiO_2 Anteil dieser Copolysilikate wird über den Y-Wert festgelegt und beträgt im allgemeinen 1 bis 10, vorzugsweise 4,6 bis 10. Somit sind Copolysilikate der vorstehenden Formel bevorzugt, welche gleichzeitig $0 < X < 1$, vorzugsweise $0,4 \leq X \leq 0,7$ und $Y = 1$ bis 10, vorzugsweise 4,6 bis 10 erfüllen. . Erfüllen.
- 20 Die Polysilikatlösungen können zur Verringerung der Oberflächenspannung zusätzlich ein geeignetes Tensid enthalten, wobei nichtionische Tenside, insbesondere Acetylglycole und Alkylethoxylate, bevorzugt sind. Die Menge an Tensid kann je nach verwendetem Tensid angepaßt werden und liegt vorzugsweise unter 1 Gew.-%, vorzugsweise im Bereich von 0,01 bis 0,5 Gew.-%
- 25 % bezogen auf die wässrige Lösung.

Die zur Beschichtung eingesetzte Polysilikat Lösung ist bevorzugt farblos oder transparent und kann aus handelsüblichen Lithiumpolysilicat- und Kaliumpolysilicat-Lösungen hergestellt werden. Zum Beispiel kann eine im

Handel erhältliche kolloidale Suspension von Lithiumpolysilicat mit einer handelsüblichen kolloidalen Suspension von Kaliumpolysilicat zur Herstellung erfindungsgemäßer Beschichtungslösungen vermischt werden. Geeignet ist beispielsweise eine wäßrige, kolloidale Suspension von Lithiumpolysilicat mit
5 ca. 25 Gewichtsprozent Siliciumdioxid und ca. 3,0 Gewichtsprozent Lithiumoxid enthält. Eine zweite handelsübliche wäßrige, kolloidale Suspension enthält ca. 26,8 Gewichtsprozent Siliciumdioxid und ca. 13 Gewichtsprozent Kaliumoxid. Diese Produkte werden dann bis zum Erreichen des gewünschten Feststoffgehalts mit Wasser gemischt.

10 Das mit y bezeichnete Molverhältnis von $\text{SiO}_2:\text{M}_2\text{O}$ der getrockneten Beschichtungen läßt sich durch die Molverhältnisse $\text{SiO}_2:\text{Li}_2\text{O}$ und $\text{SiO}_2:\text{K}_2\text{O}$ der Ausgangslösungen einstellen. Eine Variation des Molverhältnisses ist beispielsweise auch durch Zugabe von kolloidalem Siliciumdioxid zur wäßrigen Beschichtungslösung möglich. Der Feststoffgehalt der Beschichtungslösungen
15 beträgt im allgemeinen bis zu 25 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 20 Gew.-% und hängt vom verwendeten Beschichtungsverfahren und von der gewünschten Schichtdicke der Polysilikatbeschichtung nach dem Trocknen ab. Die Schichtdicke soll nach dem Trocknen zum Beispiel zwischen 100 und 500 nm liegen, vorzugsweise 200 - 300 nm betragen. Die Einstellung der Schichtdicke
20 ist nach dem heutigen Stand der Technik ohne weiteres möglich [siehe zum Beispiel das kanadische Patent Nr. 993,738].

Die Beschichtungslösungen werden nach dem Zusammenfügen der verschiedenen Komponenten gerührt und gegebenenfalls filtriert. In dieser Phase kann zur Verringerung der Oberflächenspannung der
25 Beschichtungslösung wahlweise ein Tensid zugesetzt werden. In Betracht kommen zum Beispiel das handelsübliche Genapol® 26-L-60N, ein nichtionisches Tensid von Hoechst Celanese oder andere Tenside wie zum

Beispiel Genapol® UD050 (Hoechst) und Dynol 604®. Die Lösung wird dann mittels geeigneter Verfahren auf die Folienoberfläche aufgebracht.

Geeignete Beschichtungsverfahren sind z.B. das Walzenauftragen, das Sprühbeschichten und die Tauchbeschichtung. Beim Walzenauftragen kommen unter
5 anderem Rakelbeschichtung, Umkehr-Walzenbeschichtung, Direkt-Walzenbeschichtung, Beschichten mit der Luftmesser-Streichmaschine, Walzenrakelstreichmaschine und Glättschaberstreichanlage, das Gravurstreichverfahren und Beschichten mit einer Breitschlitzdüse in Betracht. Allgemeine Beschreibungen dieser Beschichtungsverfahren finden sich in der Literatur,
10 zum Beispiel in Modern Coating and Drying Techniques (Herausgeber E. Cohen und E. Gutoff; VCH Publishers, New York 1992) und Web Processing and Converting Technology and Equipment (Herausgeber D. Satas, Van Nostrand Reinhold, New York 1984). Die vorliegende Erfindung ist nicht auf bestimmte Beschichtungsverfahren der Polysilikatbeschichtung beschränkt. Die
15 jeweilige Methode kann unter den genannten und unter anderen in Fachkreisen bekannten Verfahren ausgewählt werden.

Nach dem Beschichten mit der wässrigen Polysilikatlösung muß die beschichtete Folie bei einer gewählten Temperatur getrocknet werden (Raumtemperatur oder höhere Temperatur). Die Wahl dieser Temperatur hängt
20 von der gewünschten Trocknungsdauer ab. Kürzere Trocknungszeiten lassen sich mit hohen Temperaturen erreichen, auf die verzichtet werden kann, wenn eine längere Trocknungsdauer in Frage kommt. Geeignete Temperaturen können im Bereich von 25 bis 200°C, vorzugsweise 40 bis 150°C und insbesondere im Bereich von 70 bis 120°C liegen.

Die Gesamtdicke des erfindungsgemäßen Folienaufbaus, d.h. einschließlich Primer und Silikatbeschichtung, kann innerhalb weiter Grenzen variieren und richtet sich nach dem beabsichtigten Einsatz. Sie beträgt vorzugsweise 4 bis 100 µm, insbesondere 5 bis 80 µm, vorzugsweise 10 bis 50 µm, wobei die
5 Basisschicht etwa 40 bis 100 % der Gesamtfoliendicke ausmacht.

In einer weiteren besonders vorteilhaften Ausführungsform wird die Polyolefinfolie zur Herstellung eines Laminats verwendet. Hierbei ist es erfindungswesentlich, daß die polysilikatbeschichtete Seite der Folie gegen eine weitere Folie laminiert
10 wird. Die Laminierung kann aber auch mittels Extrusionkaschierung erfolgen, besonders vorteilhaft ist die Kaschierung gegen eine weitere Folien mit Hilfe von Kaschierklebern. Hierbei hat sich insbesondere die Kaschierung gegen eine Polyethylenfolie bewährt. Als Polyethylenfolie sind grundsätzlich die üblichen PE Kaschierfolien geeignet. Geeignet sind beispielsweise handelsübliche
15 lösemittelfreie Kaschierkleber.

Die erfindungsgemäße Folie zeichnet sich durch eine hervorragende Sauerstoffbarriere aus, welche zusätzlich gegenüber den verschiedensten Belastungen sehr stabil ist. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wurde
20 gefunden, daß ausgehend von an sich bekannten silikatbeschichteten Folien die Sauerstoffbarriere noch weiter entscheidend durch das ausgewählte zu beschichtende Substrat verbessert werden kann. Hierbei kommt es jedoch nicht nur auf die Grundfolie selbst, sondern auch auf den ausgewählten Primer an. Die vorliegende Erfindung beruht somit auf einer synergistische Wirkung von drei
25 Komponenten, der Silikatbeschichtung, dem Primer und der modifizierten Grundfolie.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Folienaufbaus. Im Rahmen dieses Verfahrens wird zunächst separat die
30 biaxial orientierte Grundfolie mittels Coextrusion und anschließender biaxialer

Verstreckung hergestellt. Diese Grundfolie umfaßt mindestens die vorstehend beschriebene Basisschicht und Zwischenschicht und im allgemeinen eine weitere Schicht auf der gegenüberliegenden Seite der Basisschicht, sowie gegebenenfalls weitere Schichten, so daß drei, vier und fünfschichtige Folienaufbauten der Grundfolie resultieren. Wesentlich ist, daß die vorstehend beschriebene Zwischenschicht eine äußere Deckschicht der Grundfolie bildet.

Die Grundfolie wird durch Coextrusion, vorzugsweise nach dem Stenterverfahren hergestellt. Im Rahmen dieses Verfahrens wird so vorgegangen, daß die einzelnen Schichten der Folie entsprechenden Schmelzen durch eine Flachdüse coextrudiert werden, die so erhaltene Folie zur Verfestigung auf einer oder mehreren Walze/n abgezogen wird, die Folie anschließend gestreckt (orientiert), die gestreckte Folie thermofixiert und gegebenenfalls an der zur Behandlung vorgesehenen Oberflächenschicht corona- oder flammbehandelt wird.

Eine biaxiale Streckung (Orientierung) wird sequentiell oder simultan durchgeführt. Die sequentielle Streckung wird im allgemeinen aufeinanderfolgend durchgeführt, wobei die aufeinanderfolgende biaxiale Streckung, bei der zuerst längs (in Maschinenrichtung) und dann quer (senkrecht zur Maschinenrichtung) gestreckt wird, bevorzugt ist. Die simultane Streckung kann im Flachfolienverfahren oder im Blasverfahren ausgeführt werden. Die weitere Beschreibung der Folienherstellung erfolgt am Beispiel einer Flachfolienextrusion mit anschließender sequentieller Streckung.

Bei der Extrusion werden die Polymere oder die Polymermischung der einzelnen Schichten in einem Extruder komprimiert und verflüssigt, wobei die gegebenenfalls zugesetzten Additive bereits im Polymer bzw. in der Polymermischung enthalten sein können. Die Schmelzen werden dann gleichzeitig durch eine Flachdüse (Breitschlitzdüse) gepreßt, und die ausgepreßte mehrschichtige Folie wird auf einer oder mehreren Abzugswalzen abgezogen, wobei sie abkühlt und sich

verfestigt. Die Temperatur der Abzugswalze liegt im allgemeinen in einem Bereich von 10 bis 100 °C, vorzugsweise 20 bis 50°C.

5 Die so erhaltene Vorfolie wird dann längs und quer zur Extrusionsrichtung gestreckt, was zu einer Orientierung der Molekülketten führt. Das Längsstrecken wird man zweckmäßigerweise mit Hilfe zweier entsprechend dem angestrebten Streckverhältnis verschieden schnelllaufender Walzen durchführen und das Querstrecken mit Hilfe eines entsprechenden Kluppenrahmens. Die Längsstreckungsverhältnisse liegen im Bereich von 4 bis 8 vorzugsweise 5 bis 6. Die
10 Querstreckverhältnisse liegen im Bereich von 5 bis 10, vorzugsweise 7 bis 9.

Die Temperaturen, bei denen Längs- und Querstreckung durchgeführt werden, können in einem relativ großen Bereich variieren und richten sich nach den gewünschten Eigenschaften der Folie. Im allgemeinen wird die Längsstreckung bei
15 80 bis 130 °C und die Querstreckung vorzugsweise bei 120 bis 170 °C durchgeführt.

An die Streckung der Folie schließt sich ihre Thermofixierung (Wärmebehandlung) an, wobei die Folie etwa 0,1 bis 10 s lang bei einer Temperatur von 100 bis 160 °C
20 gehalten wird. Anschließend wird die Folie in üblicher Weise mit einer Aufwickleinrichtung aufgewickelt.

Bevorzugt wird/werden nach der biaxialen Streckung eine oder beide Oberfläche/n der Folie nach einer der bekannten Methoden corona- oder flammbehandelt. Die
25 Behandlungsintensität liegt im allgemeinen im Bereich von 37 bis 50 mN/m, vorzugsweise 39 bis 45 mN/m.

Der PVOH Primer wird nach an sich bekannten Verfahren auf die Oberfläche der modifizierten Deckschicht Z aufgebracht. Für die anschließende Beschichtung mit
30 den Polysilikaten werden grundsätzlich die gleichen bekannten Verfahren

angewendet. Derartige bekannte Verfahren sind beispielsweise Walzen-
auftragsverfahren, insbesondere Reverse-Gravur-Verfahren, Sprayverfahren,
Tauchverfahren. Eine allgemeine Beschreibung der verschiedenen einsetzbaren
Beschichtungsverfahren findet sich in E. Cohen und E. Gutoff eds VCH-Verlag
5 New York 1992 (Modern Coating and drying technics).

Die Erfindung wird nun durch Ausführungsbeispiele noch weiter erläutert:

Herstellung der Grundfolie

10

Beispiel 1

Es wurde durch Coextrusion und anschließende stufenweise Orientierung in
Längs- und Querrichtung eine transparente, dreischichtige Folie mit Aufbau
15 A/B/Z und einer Gesamtdicke von 30 μm hergestellt. Die Deckschicht A hatte
eine Dicke von jeweils 0,7 μm , die Dicke der Schicht Z betrug 0,7 μm . Die Folie
wurde auf der Oberfläche der Schicht Z mittels Corona vorbehandelt.

Basisschicht (B):

20 ca.100 Gew.-% isotaktisches Propylenhomopolymer mit einem Schmelz-
punkt von 166 °C und einem Schmelzflußindex von 3,3
g/10min

Deckschicht: Z

25 ca.100 Gew.-% Maleinsäureanhydrid gepropftes isotaktisches Propylen-
homopolymer mit einem Schmelzpunkt von 157°C und
einem Schmelzflußindex von 7 g/10min

Deckschicht: A

ca. 100 Gew.-%

Propylen-Terpolymer (C2C3C4) mit einem Schmelzpunkt von 133°C und einem Schmelzflußindex von 6 g/10min und einem Ethylengehalt von ca. 2 Gew.-% und einem Butylengehalt von ca. 9 Gew.-%.

5

Alle Schichten erhielten Stabilisatoren und Neutralisationsmittel in üblichen Mengen.

10 Die Herstellungsbedingungen in den einzelnen Verfahrensschritten waren:

Extrusion:

Temperaturen

Basisschicht B: 260 °C

Schicht A: 255 °C

Schicht Z: 250°C

15

Temperatur der Abzugswalze: 20 °C

Längsstreckung:

Temperatur: 105 °C

Längsstreckverhältnis: 4,5

Querstreckung:

Temperatur: 170 °C

Querstreckverhältnis: 8

20

Fixierung:

Temperatur: 145 °C

Konvergenz:

2 %

25 Die biaxial orientierte Folie besitzt eine unmittelbar nach der Herstellung eine Oberflächenspannung von 42 mN/m auf der vorbehandelten Oberfläche der Schicht Z. Die Folie ist transparent und weist eine Sauerstoffbarriere von ca. 1800cm³/m² * Tag * bar bei 23°C und 50% rel. Feuchte auf.

Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel)

Es wurde eine Folie wie in Beispiel 1 beschrieben hergestellt, wobei im Unterschied zum Beispiel 1 die Schicht Z aus einem üblichen Propylen-Ethylen-Copolymeren aufgebaut war. Die Zusammensetzung der übrigen Schichten und die
5 Verfahrensbedingungen aus Beispiel 1 wurden nicht geändert.

Schicht Z:

Ca. 100 Gew.-% Propylen-Ethylencopolymer (C2C3) mit einem Schmelzpunkt
10 von 135°C und einem Schmelzflußindex von 6 g/10min und einem Ethylengehalt von ca. 4 Gew.-%

Die Oberflächenspannung dieser Folie betrug auf der vorbehandelten Z Seite 40mN/m. Die Folie ist transparent und weist eine Sauerstoffbarriere von ca.
15 1800cm³/m² * Tag * bar bei 23°C und 50% rel. Feuchte auf.

Herstellung der beschichteten Folien

Die Grundfolien nach dem Beispiel und dem Vergleichsbeispiel wurde auf der
20 Oberfläche der jeweiligen Deckschicht Z mit einem PVOH Primer versehen und anschließend gemäß der vorliegenden Erfindung mit einer wässrigen Silikatlösung beschichtet. Im Vergleich hierzu wurde die wässrige Silikatlösung direkt, d.h. ohne Primer, auf die jeweilige Deckschicht Z der verschiedenen Grundfolie, aufgebracht.

25

Beispiel 3 (Vergleichsbeispiel)

Die Folie mit modifizierter Deckschicht Z nach Beispiel 1 wurde auf der vorbehandelten Oberfläche der modifizierten Deckschicht Z mit PVOH
30 beschichtet.

Beispiel 4 (Vergleichsbeispiel)

Die Folie mit Copolymer-Deckschicht Z nach Beispiel 2 wurde mit PVOH beschichtet.

5

Beispiel 5 (Vergleichsbeispiel)

Die Folie mit modifizierter Deckschicht Z nach Beispiel 1 wurde direkt (ohne PVOH-Primer) auf der vorbehandelten Oberfläche der Schicht Z mit einer wässrigen Polysilikatlösung beschichtet.

10

Beispiel 6 (Vergleichsbeispiel)

Die Folie mit Copolymer-Deckschicht nach Beispiel 2 wurde direkt (ohne PVOH-Primer) auf der vorbehandelten Oberfläche der Schicht Z mit einer wässrigen Polysilikatlösung beschichtet.

15

Beispiel 7 (erfindungsgemäßes Beispiel)

Die Folie mit modifizierter Deckschicht und PVOH-Primer nach Beispiel 3 wurde auf der geprimerten Oberfläche mit einer Polysilikatlösung beschichtet.

20

Beispiel 8 (Vergleichsbeispiel)

Die Folie mit Copolymer-Deckschicht und PVOH-Primer nach Beispiel 4 wurde auf der geprimerten Oberfläche mit einer Polysilikatlösung beschichtet.

25

Die beschichteten Folien nach den Beispielen 5 bis 8 wurden zusätzlich mittels eines Kaschierklebers mit einer Polyethylenfolie mit einer Dicke von 50 µm kaschiert (laminieren). Die Kaschierung erfolgte gegen die Polysilikatbeschichtung. Zusätzlich wurden die Barriereigenschaften der kaschierten Folien untersucht.

Tabelle 1

Beispiel	MAH-modifizierte Schicht	Primer	Auftragsgewicht Primer g/m ² trocken	Polsilikat-Beschichtung (Silguard ®)	Auftragsgewicht Polsilikat-Beschichtung g/m ² trocken	O ₂ -Barriere [cm ³ /m ² * Tag] bei 23°C/ 50% rel. Feuchte	O ₂ -Barriere nach PE Kaschierung [cm ³ /m ² * Tag] bei 23°C/ 50% rel. Feuchte	
B 1	Ja	-	0	-	0	1800	-	Grundfolie erfindungsgemäß
VB 2	-	-	0	-	0	1800	-	Grundfolie mit Standard
VB 3	Ja	PVOH	ca. 0,4	-	0	1,83	0,76	Grundfolie erfindungsgemäß
VB 4	-	PVOH	ca. 0,4	-	0	>200	>200	Grundfolie mit Standard
VB 5	Ja	-	0	Ja	ca. 0,8	4,72	12,4	Grundfolie erfindungsgemäß
VB 6	-	-	0	Ja	ca. 0,8	>200	35	Grundfolie mit Standard
B 7	Ja	PVOH	ca. 0,4	Ja	ca. 0,8	< 1	0,5	Grundfolie erfindungsgemäß
VB 8	-	PVOH	ca. 0,4	Ja	ca. 0,8	6,41	1,46	Grundfolie mit Standard

VB Vergleichsbeispiel, keine erfindungsgemäße Ausführungsform

Zur Charakterisierung der Rohstoffe und der Folien wurden die folgenden Meßmethoden benutzt:

Schmelzflußindex

- 5 Der Schmelzflußindex wurde nach DIN 53 735 bei 21,6 N Belastung und 230 °C gemessen.

Schmelzpunkt

- 10 DSC-Messung, Maximum der Schmelzkurve, Aufheizgeschwindigkeit 20 °C/min.

Verbundhaftung

- Die Verbundfestigkeit wurde an Verbunden im gesiegelten und ungesiegelten Zustand gemessen. Die hierbei angewendeten Siegelbedingungen waren Kontaktzeit $t = 0,5s$, Siegeltemperatur $\vartheta = 150^{\circ}C$ und Siegeldruck $p = 13,8 N/cm^2$.
- 15 Die Verbundhaftung wurde an 15mm breiten Streifen gemessen und wird in N/15mm angegeben.

Sauerstoffbarriere

- Die Sauerstoffdurchlässigkeit wurde nach dem sauerstoffspezifischem Trärgasverfahren, DIN 53380-3 bzw. ASTM D 3985, bei 23°C und 50% relativer Feuchte gemessen.
- 20

Patentansprüche

1. Beschichtete, coextrudierte, biaxial verstreckte Polyolefinfolie, welche mindestens eine Basisschicht B aus Polyolefinen und eine Deckschicht Z aus
5 Maleinsäureanhydrid modifizierten Polyolefinen umfaßt, dadurch gekennzeichnet, daß auf der Oberfläche der Deckschicht Z eine Beschichtung aus einem Primer aufgebracht ist, welche die Primerschicht P bildet und auf der Oberfläche der Primerschicht P eine anorganische Beschichtung aus Lithium-Kalium-Polysilikaten aufgebracht ist, welche eine Polysilikatschicht bildet.
10
2. Polyolefinfolie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die coextrudierte und biaxial verstreckte Grundfolie auf der der Schicht Z gegenüberliegenden Seite eine weitere Deckschicht aufweist.
- 15 3. Polyolefinfolie nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Polysilikatbeschichtung aus einer wässrigen Lösung von Lithium- und Kalium-Polysilikaten aufgebracht ist.
- 20 4. Polyolefinfolie nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Polysilikatbeschichtung eine Mischung aus Lithium- und Kaliumpolysilikat der allgemeinen Formel $(\text{Li}_2\text{O})_x(\text{K}_2\text{O})_{1-x}(\text{SiO}_2)_y$ ist, in der x die Molfraktion von Li_2O und y das Molverhältnis $\text{SiO}_2:\text{M}_2\text{O}$ ist und $x = 0,4$ bis <1 und $y = 1 - 10$ beträgt.
- 25 5. Polyolefinfolie nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Primerschicht eine Schicht aus PVOH ist.
6. Polyolefinfolie nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das PVOH einen Hydrolysegrad von 85 bis $<100\%$ aufweist.

7. Polyolefinfolie nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht Z 80 bis 100 Gew.-% eines maleinsäureanhydrid gepropften Polypropylen-Homopolymer, Propylencopolymer oder Polyethylen enthält.
- 5 8. Polyolefinfolie nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das maleinsäureanhydrid gepropfte Polypropylen-Homopolymer, Propylencopolymer oder Polyethylen einen Maleinsäureanhydridgehalt von 0,05 – 3 Gew.-% bezogen auf das Gewicht des Polymeren, aufweist.
- 10 9. Polyolefinfolie nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das maleinsäureanhydrid gepropfte Polypropylen-Homopolymer, Propylencopolymer oder Polyethylen einen Schmelzpunkt von 150 bis 165°C und einen Vicat-Erweichungspunkt von 120 – 150°C aufweist.
- 15 10. Polyolefinfolie nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das die Schicht Z zusätzlich >0 bis 30 Gew.-% nichtmodifizierte olefinische Polymere aus Propylen-, Ethylen- oder Buteneinheiten, enthält, vorzugsweise Polyethylen, Polypropylen, Propylenterpolymere und Propylencopolymere.
- 20 11. Polyolefinfolie nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Grundfolie auf der gegenüberliegenden Oberfläche der Basisschicht eine weitere Deckschicht aus siegelfähigen polyolefinischen Polymeren aufweist.
- 25 12. Polyolefinfolie nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht Z eine Schichtdicke von 0,3 bis 3µm aufweist.

13. Polyolefinfolie nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß zuerst eine Grundfolie nach dem Coextrusionsverfahren hergestellt wird, welche mindestens die Basisschicht B und die Schicht Z umfaßt und anschließend die Oberfläche der Schicht Z mit PVOH beschichtet wird und
5 anschließend auf der PVOH Beschichtung eine Polysilikatbeschichtung aufgebracht wird.

14. Polyolefinfolie nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die coextrudierte Grundfolie weitere coextrudierte Schichten
10 aufweist und die Grundfolie eine dreischichtige, vierschichtige oder fünfschichtige Grundfolie ist und die weiteren Schichten aus Polyolefinen aufgebaut sind.

15. Polyolefinfolie nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die coextrudierte Grundfolie eine dreischichtige Folie mit
15 einer siegelfähigen Deckschicht auf der gegenüberliegenden Seite der Basisschicht ist, welche aus Propylencopolymeren oder Propylenterpolymeren aufgebaut ist.

16. Polyolefinfolie, nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyolefinfolie eine Sauerstoffdurchlässigkeit bei 23°C
20 und 50% relativer Luftfeuchte von weniger als $1 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{Tag} \cdot \text{bar}$ aufweist.

17. Laminat aus einer beschichteten Polyolefinfolie nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyolefinfolie mittels Kaschierkleber
25 mit einer Polyethylenfolien zu einem Laminat kaschiert wird, wobei die Laminierung gegen die polysilikatbeschichtete Seite erfolgt.

18. Laminat nach Anspruch 17 dadurch gekennzeichnet, daß das Laminat eine Sauerstoffdurchlässigkeit bei 23°C und 50% relativer Luftfeuchte von weniger als $0,5 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{Tag} \cdot \text{bar}$ aufweist.
- 5 19. Laminat nach einem der Ansprüche 17 oder 18, dadurch gekennzeichnet, daß zur Laminierung ein lösemittelfreier Kaschierkleber verwendet wird.
- 10 20. Verfahren zur Herstellung einer beschichteten Folie, dadurch gekennzeichnet daß man eine coextrudierte, biaxial verstreckte Folie herstellt, die eine Basisschicht B und eine erste Deckschicht Z und eine zweite Deckschicht aus siegelfähigen Polyolefinen aufweist, wobei die Schicht Z aus Maleinsäureanhydrid gepropftem Polyolefin aufgebaut ist und die Oberfläche der Schicht Z mit einer PVOH Beschichtung versehen wird und auf die Oberfläche der PVOH Beschichtung eine Polysilikatbeschichtung aus wässriger Lösung
- 15 aufgetragen wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 03/12974

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B32B27/32 B32B27/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B32B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 97/47678 A (HOECHST CELANESE CORP) 18 December 1997 (1997-12-18) cited in the application claims 1-7,15,16; examples -----	1-20
Y	US 5 525 421 A (KNOERZER ANTHONY R) 11 June 1996 (1996-06-11) column 2, lines 52-57; claims 11,14,16; examples column 3, lines 29-36 -----	1-20
A	US 5 882 798 A (HOLCOMB DOUGLAS R ET AL) 16 March 1999 (1999-03-16) column 4, lines 58-61; claims 1-4; examples 3,10,11 ----- -/--	1-20

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the International filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 April 2004

Date of mailing of the international search report

07/05/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Seiberlich, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 03/12974

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>GB 1 424 425 A (DU PONT) 11 February 1976 (1976-02-11) page 2, lines 36-47; claims 1,3,7; examples</p>	17-19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/12974

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9747678	A	18-12-1997	US 6254994 B1	03-07-2001
			AT 256711 T	15-01-2004
			AU 733291 B2	10-05-2001
			AU 3386397 A	07-01-1998
			CA 2254761 A1	18-12-1997
			CN 1222170 A ,B	07-07-1999
			DE 69726855 D1	29-01-2004
			EP 0906363 A1	07-04-1999
			ID 19111 A	18-06-1998
			KR 2000034785 A	26-06-2000
			WO 9747678 A1	18-12-1997
			US 2001043994 A1	22-11-2001
			ZA 9705025 A	07-12-1998
US 5525421	A	11-06-1996	AU 684678 B2	18-12-1997
			AU 4167196 A	19-06-1996
			CA 2205402 A1	06-06-1996
			EP 0793575 A1	10-09-1997
			JP 10510226 T	06-10-1998
			NZ 296929 A	28-10-1998
			WO 9616798 A1	06-06-1996
US 5882798	A	16-03-1999	US 6071624 A	06-06-2000
			AT 209229 T	15-12-2001
			AU 723225 B2	24-08-2000
			AU 2941697 A	09-12-1997
			CA 2252878 A1	27-11-1997
			CN 1219182 A ,B	09-06-1999
			DE 69709728 D1	21-02-2002
			DE 69709728 T2	13-02-2003
			DK 900250 T3	21-05-2002
			EP 0900250 A1	10-03-1999
			ES 2168633 T3	16-06-2002
			HK 1019760 A1	19-09-2003
			ID 17831 A	29-01-1998
			KR 2000011123 A	25-02-2000
			WO 9744379 A1	27-11-1997
			ZA 9704463 A	23-11-1998
GB 1424425	A	11-02-1976	BE 800699 A1	10-12-1973
			CA 993738 A1	27-07-1976
			DE 2329749 A1	03-01-1974
			FR 2187543 A1	18-01-1974
			IT 985411 B	30-11-1974
			JP 49051366 A	18-05-1974
			LU 67779 A1	21-12-1973
			NL 7308122 A	14-12-1973

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

ationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/12974

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 B32B27/32 B32B27/08

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 B32B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 97/47678 A (HOECHST CELANESE CORP) 18. Dezember 1997 (1997-12-18) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-7,15,16; Beispiele	1-20
Y	US 5 525 421 A (KNOERZER ANTHONY R) 11. Juni 1996 (1996-06-11) Spalte 2, Zeilen 52-57; Ansprüche 11,14,16; Beispiele Spalte 3, Zeilen 29-36	1-20
A	US 5 882 798 A (HOLCOMB DOUGLAS R ET AL) 16. März 1999 (1999-03-16) Spalte 4, Zeilen 58-61; Ansprüche 1-4; Beispiele 3,10,11	1-20
	----- -/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

28. April 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

07/05/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Seiberlich, P

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

ionales Aktenzeichen

PCT/EP 03/12974

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICHE ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>GB 1 424 425 A (DU PONT) 11. Februar 1976 (1976-02-11) Seite 2, Zeilen 36-47; Ansprüche 1,3,7; Beispiele</p> <p>-----</p>	17-19

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

nationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/12974

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9747678	A	18-12-1997	US 6254994 B1	03-07-2001
			AT 256711 T	15-01-2004
			AU 733291 B2	10-05-2001
			AU 3386397 A	07-01-1998
			CA 2254761 A1	18-12-1997
			CN 1222170 A ,B	07-07-1999
			DE 69726855 D1	29-01-2004
			EP 0906363 A1	07-04-1999
			ID 19111 A	18-06-1998
			KR 2000034785 A	26-06-2000
			WO 9747678 A1	18-12-1997
			US 2001043994 A1	22-11-2001
			ZA 9705025 A	07-12-1998
US 5525421	A	11-06-1996	AU 684678 B2	18-12-1997
			AU 4167196 A	19-06-1996
			CA 2205402 A1	06-06-1996
			EP 0793575 A1	10-09-1997
			JP 10510226 T	06-10-1998
			NZ 296929 A	28-10-1998
			WO 9616798 A1	06-06-1996
US 5882798	A	16-03-1999	US 6071624 A	06-06-2000
			AT 209229 T	15-12-2001
			AU 723225 B2	24-08-2000
			AU 2941697 A	09-12-1997
			CA 2252878 A1	27-11-1997
			CN 1219182 A ,B	09-06-1999
			DE 69709728 D1	21-02-2002
			DE 69709728 T2	13-02-2003
			DK 900250 T3	21-05-2002
			EP 0900250 A1	10-03-1999
			ES 2168633 T3	16-06-2002
			HK 1019760 A1	19-09-2003
			ID 17831 A	29-01-1998
			KR 2000011123 A	25-02-2000
			WO 9744379 A1	27-11-1997
			ZA 9704463 A	23-11-1998
GB 1424425	A	11-02-1976	BE 800699 A1	10-12-1973
			CA 993738 A1	27-07-1976
			DE 2329749 A1	03-01-1974
			FR 2187543 A1	18-01-1974
			IT 985411 B	30-11-1974
			JP 49051366 A	18-05-1974
			LU 67779 A1	21-12-1973
			NL 7308122 A	14-12-1973